

[12] Application and Public Explanation for Patent for Invention

[19] Global Intellectual Property Rights Organization
International Office

(43) International Date of Issue: March 1, 2001

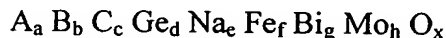
(10) International Issue No.:
WO 01/14057 A1

(seal)
PCT

| | | | | | | | | | | | | | |
|--|------------------|-----------------|----|------------|-----------------|----|------------|-----------------|----|------------|------------------|----|--|
| <p>(51) International Classification No.: B01J23/881, 23/834</p> <p>(21) International Application No.: PCT/CN00/00167</p> <p>(22) International Application Date: June 21, 2000 (21.06.2000)</p> <p>(25) Application Language: Chinese</p> <p>(26) Publication Language: Chinese</p> <p>(30) Priorities:</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%;">99113987.9</td> <td style="width: 30%;">August 19, 1999</td> <td style="width: 40%;">CN</td> </tr> <tr> <td>99113988.7</td> <td>August 19, 1999</td> <td>CN</td> </tr> <tr> <td>99113989.5</td> <td>August 19, 1999</td> <td>CN</td> </tr> <tr> <td>99119953.7</td> <td>November 3, 1999</td> <td>CN</td> </tr> </table> <p>(71) Applicants (all assigning countries): China Petro-Chemical Corporation, Beijing, 100029 CN</p> <p>(72) Inventors:</p> <p>(75) Inventors/Applicants (country with rights): Wu Lianglun [CN/CN]; Wang Guojun [CN/CN]; Chen Xin [CN/CN]; 1658 Pudong North Road, Pudong, Shanghai, China 201208 (CN)</p> | 99113987.9 | August 19, 1999 | CN | 99113988.7 | August 19, 1999 | CN | 99113989.5 | August 19, 1999 | CN | 99119953.7 | November 3, 1999 | CN | <p>(74) Agent: Longtian International Patent & Trademark Agent, Ltd., 20 Zhichun Road, International Enterprise Cooperative Commerce Building, Ste. 504-511, Huidian District, Beijing, China 100088 (CN).</p> <p>(81) Designees (Country(ies)): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW</p> <p>(84) Designees (Regions): ARIPO patents (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patents (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patents (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patents (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)</p> <p>This international publication: — includes the international examination report.</p> <p>For the number or other mark used, please refer to the "Explanation of Number and Representative Mark" listed in the PCT periodical publication.</p> |
| 99113987.9 | August 19, 1999 | CN | | | | | | | | | | | |
| 99113988.7 | August 19, 1999 | CN | | | | | | | | | | | |
| 99113989.5 | August 19, 1999 | CN | | | | | | | | | | | |
| 99119953.7 | November 3, 1999 | CN | | | | | | | | | | | |

(54) Name of Invention: FLUID BED CATALYST FOR AMMOXIDATION OF PROPYLENE TO ACRYLONITRILE

(57) Abstract: The present invention relates to a fluid bed catalyst for ammoxidation of propylene to acrylonitrile, the fluid bed catalyst comprises silicon dioxide carrier and a composite which has an atom ratio formula as follows:



In the formula, A is at least one element selected from Li, K Rb, Cs, Sm, In, or Tl;

B is at least two elements selected from P, Sb, Cr, W, Pr, Ce, As, B, Te, Ga, Al, Nb, Tb, La, or V;

C is selected from Ni, Co, Sr, Mn, Mg, Ca, Zn, Cd, or Cu or mixtures thereof;

a is in the range of 0.01 ~ 1.5;

b is in the range of 0.01 ~ 3.0;

c is in the range of 0.1 ~ 12.0, preferably 2-10;

d is in the range of 0.0 ~ 2.0, preferably 0.01 ~ 1.0;

e is in the range of 0.01 ~ 0.7, preferably 0.05 ~ 0.5;

f is in the range of 0.1 ~ 8, preferably 1.0 ~ 3.0;

g is in the range of 0.01 ~ 6, preferably 0.1 ~ 2.0;

h is in the range of 12 ~ 14.5;

x is the total number of oxygen atoms required to balance the valence state of the other elements present in the said composite.

The content of silica support is in the range of 30 ~ 70 wt. % on the basis of the total weight of the said catalyst.

The catalyst described above can be adapted to operations at higher reaction pressure and higher loads, and at the same time it can maintain high single pass yields of acrylonitrile. The abovementioned catalyst can be adapted to operations at higher reaction pressure and higher loads, and at the same time it can maintain high single pass yields of acrylonitrile. (*Note: This sentence is repeated in the Chinese text.*)

Fluid Bed Catalyst For Ammoxidation of Propylene to Acrylonitrile

Technical Realm

This invention relates to a fluid bed catalyst used for ammoxidation of propylene to acrylonitrile. More specifically, this invention relates to a fluid bed catalyst used for propylene ammoxidation to acrylonitrile.

Technical Background

Acrylonitrile is an important organic chemical raw material in the chemical realm, and it is widely used in industry. Propylene ammoxidation is the principal method currently used in industry to prepare acrylonitrile. In this process of propylene ammoxidation to prepare acrylonitrile, selection of the catalyst has a decisive effect on such parameters as the propylene transformation rate, the selectivity of the acrylonitrile, and the yield rate and reaction conditions. Currently, the fluid bed catalyst is the most commonly used. Long-term, continuous exploration and research have been done to obtain a fluid bed catalyst with high activity and high selectivity and a series of advances have been made in the functioning of this type of fluid bed catalyst. For the most part, these advances involve the activity portion of the catalyst and pay particular attention to the proportion of the catalyst's activity component. The activity and selectivity of the catalyst is raised, thereby reaching the goal of raising the acrylonitrile single pass yield and manufacturing load.

The propylene ammoxidation method of producing acrylonitrile already has more than 30 years of development history. A balance is gradually being reached between the manufacturing capacity of a factory and market needs. For this reason, the principal direction of development of acrylonitrile production is currently already switching from investment in and construction of new factories to technological refurbishment of existing factories. Every effort is being made to further decrease use of raw materials and increase manufacturing capacity. By means of refurbishing existing factories, changing to high efficiency catalysts, and eliminating the bottlenecks in manufacturing technology, the manufacturing capability for acrylonitrile can be increased by 50 - 80%, and the investment needed for this is only 20 - 30% of the investment needed to build and outfit a new facility. The economic benefits are extremely obvious.

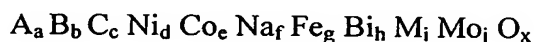
However, in the process of technological refurbishment of old factories for acrylonitrile industrial facilities, the following two problems can often occur: (1) The reaction pressure in the fluid bed reactor can rise; (2) The catalyst's carry load capacity is limited. For these reasons, it is necessary that the catalyst used in exchange possess a higher propylene load and that it is able to bear higher reaction pressure. The reaction pressure of the fluid bed reactor is determined between by a series of heat exchangers between the reactor's outlet and the top of the absorption tower, and a drop in the tower and piping resistance. Because an increase in manufacturing capability clearly increases the quantity of matter in the reactor outlet, the resistance mentioned above is clearly further decreased. In addition, the heat transfer surface area of each of the heat

exchangers is not sufficient and increased heat exchange equipment is needed, causing more of a resistance decrease. Due to the requirements for environmental protection, the waste gas at the peak of the absorption tower is not allowed to be directly discharged into the atmosphere. Rather, it needs to be burned in a waste gas combustion furnace. In this instance, if an induced draft fan is not used, then the pressure at the top of the absorption tower must be increased. For the abovementioned reasons, the current operating pressure of reactors must be increased 0.5 ~ 1.0 times over the design value, i.e., it must be 0.08 MPa or higher.

The two problems mentioned above are catalyst load, i.e. WWH, and it is defined as the number of tons of propylene that can be processed per ton of catalyst per hour. Because the reactor's increase in feed quantity, if the catalyst's load does not change, then the catalyst's fluidization height can potentially exceed the height of the cooling water pipe. In addition, because the reactor's increased feed quantity, the operating line speed may also have a marked increase. The overall impact of these two changes can potentially cause the temperature of the reactor's dilute phase to rise, resulting in an increase in the quantity of carbon dioxide produced and a decrease in the acrylonitrile selectivity. For this reason, the catalyst's higher WWH can prevent these problems from coming up.

From a theoretical point of view, raising the WWH of the catalyst should increase the catalyst's adsorbability, but the theory of the relationship that exists between certain elements in the catalyst and increased propylene adsorbability cannot yet be explained at present.

In the current technology, many technical programs have been proposed to solve the abovementioned problems. For example, one technical program was revealed in Chinese patent application CN1021638C. It used a catalyst with the following composition:



Within this formula, A is potassium, rubidium, cesium, samarium, thallium; B is manganese, magnesium, strontium, calcium, barium, lanthanum, rare-earth elements; C is phosphorus, arsenic, boron, antimony, chromium; M is tungsten, vanadium.

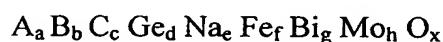
The catalyst described above can attain a higher acrylonitrile single pass yield rate, but the catalyst's propylene load is somewhat lower, and under higher reaction pressure, there is a greater decrease in the acrylonitrile single pass yield. Through this inventor's further research, it has been discovered that the operating load of components B and M in the catalyst described above as well as the functioning of the catalyst under high pressure are impacted. Even though certain elements in component B play a role in raising the acrylonitrile single pass yield, they can also have a negative effect on raising the catalyst load and the functioning under high reaction pressure which in turn is disadvantageous to the catalyst's adaptation to operations under conditions of higher pressure and higher load. In addition, it is stipulated in Chinese patent application CN1021638C described above

that the sum of i and j in the catalyst's composition be 12. Even though this is a constant, the catalyst selected for this invention is not restricted by this stipulation. This is due to the fact that, according to this stipulation, when the M component increases, the molybdenum component decreases, and this affects the acrylonitrile single pass yield.

Publication of Invention

The objective of this invention is to overcome the current technical problems of the inability of the fluid bed catalyst for ammoxidation of propylene to acrylonitrile to adapt to propylene ammoxidation under conditions of higher reaction pressure and higher load. This invention provides a new fluid bed catalyst for ammoxidation of propylene. The catalyst described can adapt to operations under conditions of higher reaction pressure and higher load. Moreover, it can maintain a high acrylonitrile single pass yield rate.

The following technical programs were used to bring about the objectives of this invention: A new fluid bed catalyst is used in the ammoxidation of propylene to acrylonitrile process. This catalyst consists of silicon dioxide carriers and a chemical formula as follows:



In the formula, A is at least one element selected from Li, K Rb, Cs, Sm, In, or Tl;

B is at least two elements selected from P, Sb, Cr, W, Pr, Ce, As, B, Te, Ga, Al, Nb, Tb, La, or V;

C is selected from Ni, Co, Sr, Mn, Mg, Ca, Zn, Cd, or Cu or mixtures thereof;

a is in the range of 0.01 ~ 1.5;

b is in the range of 0.01 ~ 3.0;

c is in the range of 0.1 ~ 12.0, preferably 2-10;

d is in the range of 0.0 ~ 2.0, preferably 0.01 ~ 1.0;

e is in the range of 0.01 ~ 0.7, preferably 0.05 ~ 0.5;

f is in the range of 0.1 ~ 8, preferably 1.0 ~ 3.0;

g is in the range of 0.01 ~ 6, preferably 0.1 ~ 2.0;

h is in the range of 12 ~ 14.5;

x is the total number of oxygen atoms required to balance the valence state of the other elements present in the said composite.

The content of silica support is in the range of 30 ~ 70 wt. % on the basis of the total weight of the said catalyst.

In implementation of the optimal situation of this invention's catalytic components, Mg or a mixture of Mg and other metals at the very least is selected for component C. In implementation of another optimal situation of this invention's catalytic components, [end of text]

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日:
2001年3月1日(01.03.2001)

PCT

(10) 国际公布号:
WO 01/14057 A1

6/21/00

(51) 国际分类号: B01J 23/881, 23/834
(21) 国际申请号: PCT/CN00/00167
(22) 国际申请日: 2000年6月21日(21.06.2000)
(25) 申请语言: 中文
(26) 公布语言: 中文
(30) 优先权:
99113987.9 1999年8月19日(19.08.1999) CN
99113988.7 1999年8月19日(19.08.1999) CN
99113989.5 1999年8月19日(19.08.1999) CN
99119953.7 1999年11月3日(03.11.1999) CN

(71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 中国石油化工集团公司(CHINA PETRO-CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区惠新东街甲6号, Beijing 100029 (CN).

(72) 发明人: 及

(75) 发明人/申请人(仅对美国): 吴粮华(WU, Lianhua) [CN/CN]; 汪国军(WANG, Guojun) [CN/CN]; 陈欣(CHEN, Xin) [CN/CN]; 中国上海市浦东浦东北路1658号, Shanghai 201208(CN).

(74) 代理人: 隆天国际专利商标代理有限公司(LUNG TIN INT'L PATENT & TRADEMARK AGENT LTD.); 中国北京市海淀区知春路20号国际企业合作商务大厦504-511室, Beijing 100088 (CN).

(81) 指定国(国家): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(84) 指定国(地区): ARIPO专利(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI专利(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

本国际公布:
— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: FLUID BED CATALYST FOR AMMOXIDATION OF PROPYLENE TO ACRYLONITRILE

(54) 发明名称: 用于丙烯氨氧化制备丙烯腈的流化床催化剂

(57) Abstract: The present invention relates to a novel fluid bed catalyst for ammoxidation of propylene to acrylonitrile, the bed catalyst comprises silica support and a composite which has a formula in its atom ratio as follows: $A_x B_y C_z G_e Na_2 Fe_2 Bi_2 Mo_2 O_x$ where A is at least an element selected from Li, K, Rb, Cs, Sm, In or Tl; B is at least two elements selected from P, Sb, Cr, W, Pr, Ce, As, B, Te, Ga, Al, Nb, Tb, La or V; C is selected from Ni, Co, Sr, Mn, Mg, Ca, Zn, Cd or Cu or mixtures thereof; a is in the range of 0.01-1.5; b is in the range of 0.01-3.0; c is in the range of 0.1-12.0; preferably 2-10; d is in the range of 0.01-2.0; preferably 0.01-1.0; e is in the range of 0.01-0.7; preferably 0.05-0.5; f is in the range of 0.1-8; preferably 1.0-3.0; g is in the range of 0.01-6; preferably 0.1-2.0; h is in the range of 12-14.5; x is total number of oxygen atoms required to balance the valence state of the other elements present in the said composite. The content of silica support is in the range of 30-70 wt.% on the basis of the total weight of the said catalyst. The said catalyst may be operated at higher reaction pressure and higher space velocities (WWH), at the same time it can maintain high single pass yields of acrylonitrile.

WO 01/14057 A1

[见续页]



(57) 摘要

本发明涉及一种用于丙烯氨氧化制备丙烯腈方法的新型流化床催化剂，该催化剂含有二氧化硅载体及含有以原子比计化学式如下的组合物：



式中 A 选自 Li、K、Rb、Cs、Sm、In、或 Tl 中的至少一种；

B 选自 P、Sb、Cr、W、Pr、Ce、As、B、Te、Ga、Al、Nb、Tb、La 或 V 中的至少二种；

C 选自 Ni、Co、Sr、Mn、Mg、Ca、Zn、Cd 或 Cu 及其混合物；

a 的取值范围为 0.01 - 1.5；

b 的取值范围为 0.01 - 3.0；

c 的取值范围为 0.1 - 12.0；优选为 2 - 10；

d 的取值范围为 0.01 - 2.0；优选为 0.01 - 1.0；

e 的取值范围为 0.01 - 0.7；优选为 0.05 - 0.5；

f 的取值范围为 0.1 - 8；优选为 1.0 - 3.0；

g 的取值范围为 0.01 - 6；优选为 0.1 - 2.0；

h 的取值范围为 12 - 14.5；

x 为满足催化剂中各元素化合价所需的氧原子总数；

其中催化剂载体二氧化硅的量以重量百分比计为 30 - 70%。

所述的催化剂能够适应在较高的反应压力和较高的负荷条件下进行操作，且能保持高的丙烯腈单程收率。所述的催化剂能够适应在较高的反应压力和较高的负荷条件下进行操作，且能保持高的丙烯腈单程收率。

用于丙烯氨氧化制备丙烯腈的流化床催化剂

技术领域

本发明涉及一种丙烯氨氧化制备丙烯腈的催化剂，更具体地说，本发明涉及一种用于丙烯氨氧化制备丙烯腈的流化床催化剂。

背景技术

丙烯腈是化工领域中一种重要的有机化工原料，其在工业上具有广泛的用途。目前工业上主要采用丙烯氨氧化的方法来制备丙烯腈。在丙烯氨氧化制备丙烯腈的方法中，催化剂的选用对于丙烯的转化率、丙烯腈的选择性、收率及反应条件等各项参数起着举足轻重的作用。现工业上最为常用的是流化床催化剂。为获得高活性、高选择性的流化床催化剂，人们经过长期的不断探索研究，在此类流化床催化剂的性能上进行了一系列的改进。这些改进大都涉及催化剂的活性部分，注重催化剂活性组份之间的比例，以期提高催化剂的活性和选择性，从而达到提高丙烯腈单程收率以及生产负荷的目的。

丙烯氨氧化生产丙烯腈的方法现已经历了 30 多年的发展历史，工厂的生产能力与市场需求之间已逐渐趋于平衡。因此，目前丙烯腈生产的主要发展方向已由投资建设新厂转向对原有工厂的技术改造，力求进一步降低原料消耗和增加生产能力。通过对原有工厂的改造，更换高效催化剂和消除生产工艺中的瓶颈，丙烯腈的生产能力可以提高

50-80%，而为此所需的投资仅为新建装置设备投资的 20-30%，经济效益十分可观。

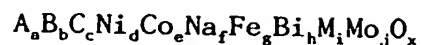
然而，在对于生产丙烯腈工业设备的旧厂技术改造过程中，通常会出现两个问题：①流化床反应器的反应压力将上升；②催化剂的装载量不能太多。为此要求换用的催化剂应具有较高的丙烯负荷和能承受较高的反应压力。流化床反应器的反应压力是由反应器出口到吸收塔顶之间一系列换热器、塔器和配管的阻力降决定的。由于生产能力的增加使反应器出口的物料量明显增大，使得上述阻力降明显增加。另外，各换热器传热面积不够也需增加换热设备，使阻力降进一步增大。由于环保方面的要求，吸收塔顶的反应废气不准直接排放至大气中，需要将其送入废气燃烧炉中烧掉。这样如果不用引风机，则必须提高吸收塔顶压力。由于上述种种原因，目前反应器的操作压力比设计值要提高 0.5-1.0 倍，即达到 0.08MPa 以上。

上述第二个问题是催化剂的负荷，即 WWH。其定义是每吨催化剂，每小时可以处理多少吨丙烯。由于反应器进料量的增加，如果催化剂的负荷不变，则催化剂的流化高度有可能超过冷却水管的高度。另外，由于反应器进料量增大，所以操作线速也会显著上升。这两项变化的综合影响有可能使反应器稀相温度上升，造成二氧化碳生成量增加，丙烯腈选择性下降。因此，催化剂的 WWH 较高可防止出现上述问题。

从理论上来说，提高催化剂的 WWH 应当增加催化剂对丙烯的吸附能力，但目前尚无能够说明催化剂中哪些元素与提高对丙烯吸附能力之间

存在某种关系的理论。

现有技术中，为解决上述问题曾提出了多种的技术方案，例如，中国专利申请 CN1021638C 中揭示了一种技术方案，其使用了具有如下组成的催化剂：



其中 A 为钾、铷、铯、钐、铈；B 为锰、镁、锆、钙、钡、镧、稀土元素、C 为磷、砷、硼、锑、铬；M 为钨、钼。

上述催化剂可以得到较高的丙烯腈单程收率，但催化剂的丙烯负荷则较低，在较高的反应压力下，丙烯腈单收下降较大。经本发明人的进一步研究，发现上述催化剂中的组分 B 和 M 对催化剂的操作负荷及催化剂在高压下的性能有影响。组分 B 中的某些元素虽然对于提高丙烯腈单收有作用，但对于催化剂负荷的提高和高反应压力的性能却会产生负面影响，不利于催化剂适应较高压力，较高负荷条件下操作。另外，在上述中国专利申请 CN1021638C 中曾规定：催化剂的组成中 i 和 j 的总和为 12；即是一个常数，而在本发明的催化剂中选用无需受制于此项规定，因为按此规定 M 组分增加时钼组分将减少，由此将影响丙烯腈的单收。

发明的公开

本发明的目的就是要克服现有技术中，丙烯氨氧化制备丙烯腈的流化床催化剂不能适应在较高反应压力和较高的负荷条件下进行丙烯氨氧化的问题，提供一种新的丙烯氨氧化流化床催化剂。所述的催化剂能够适应在较高的反应压力和较高的负荷条件下进行操作，且能保持高的丙

烯腈单程收率。

本发明的目的是通过以下的技术方案来实现的：即在丙烯氨氧化制备丙烯腈的方法中使用一种新的流化床催化剂，该催化剂含有二氧化硅载体及含有以原子比计化学式如下的组合物：



式中 A 选自 Li、K、Rb、Cs、Sm、In、或 Tl 中的至少一种；

B 选自 P、Sb、Cr、W、Pr、Ce、As、B、Te、Ga、Al、Nb、Tb、La 或 V 中的至少一种；

C 选自 Ni、Co、Sr、Mn、Mg、Ca、Zn、Cd 或 Cu 及其混合物；

a 的取值范围为 0.01-1.5；

b 的取值范围为 0.01-3.0；

c 的取值范围为 0.1-12.0；优选为 2-10；

d 的取值范围为 0.01-2.0；优选为 0.01-1.0；

e 的取值范围为 0.01-0.7；优选为 0.05-0.5；

f 的取值范围为 0.1-8； 优选为 1.0-3.0；

g 的取值范围为 0.01-6； 优选为 0.1-2.0；

h 的取值范围为 12-14.5；

x 为满足催化剂中各元素化合价所需的氧原子总数；

其中催化剂载体二氧化硅的量以重量百分比计为 30-70%。

在本发明的催化剂组合物优选实施例中，组分 C 至少选自 Mg 或 Mg 与其它金属的混合物；在本发明催化剂组合物的另一个优选实施例中，

组分 B 至少同时选用 Pr 和 W 或其与其它金属的混合物；在本发明催化剂组合物的另一个优选实施例中，组分 B 至少选自 Sb 或 Sb 与其它金属的混合物，组分 C 至少选自 Sr 或 Sr 与其它金属的混合物；在本发明催化剂组合物的另一个优选实施例中，组分 B 至少选自 Ce 或 Ce 与其它金属的混合物，组分 C 至少选自 Mg 或 Mg 与其它金属的混合物；在本发明催化剂组合物的另一个优选实施例中，组分 B 同时选用 Cr 和 La 或其与其它金属的混合物，组分 C 至少选自 Mg 或 Mg 与其它金属的混合物。

本发明的丙烯氨氧化流化床催化剂在技术上被统称为钼铋体系类催化剂。其主要原因是由于该类催化剂中 Mo、Bi 金属成份构成了催化剂活性的主要组份。催化剂中 Fe 的加入可以和钼、铋形成不同的新化合物，使催化剂具有更高的活性和选择性。同时也加速了催化剂的氧化还原平衡速度，保持催化剂结构的稳定性，避免了 Mo-Bi 体系在低氧时形成永久性失活。

本发明催化剂中，A 类金属主要是用来降低催化剂的表面酸度，并提高丙烯氨氧化制丙烯腈反应的选择性。B 类金属是作为催化剂活性相的补助成分加入的。其通常会和活性成分形成杂多酸盐结构。C 类金属主要用作助催化剂，选择合适的使用量能够使催化剂具有适度的氧化能力，且不会使该反应发生过度的氧化，从而能够从活性和选择性两方面来提高催化剂的性能。

本发明催化剂中钠成分的作用是它不仅能解决催化剂的耐磨强度，而且和锗配合使用时对催化剂的活性和选择性均有提高。

本发明上述各种催化剂的制造方法并无特殊要求，可按常规方法进行制备。所述的制备方法可以是：首先将催化剂各组份制成溶液，再与载体混合制成浆料，经喷雾干燥成型为微球状，最后焙烧制成催化剂。浆料的配制最好按 CN1005248C 方法进行。其中可将催化剂各组分的水溶液和载体按下述本发明实施例中所说明的顺序加入催化剂制备设备中，也可将某些金属元素与钼化合物预先混合制成钼酸盐，然后再和其他组分混合。由于本发明的催化剂具有良好的耐磨性，因此，无需将催化剂中使用的载体分数次加入，由此可大大简化催化剂的制备工艺。

制造本发明催化剂各组分所用的原料可按如下的方法选用：

催化剂中的钼组份用氧化钼、钼酸铵或钼盐。

催化剂中所用的组份钠可以是硝酸钠、氢氧化钠、硅酸钠或任何可以分解的钠化合物为原料。至于钠组分加到浆料中的顺序无特殊规定，可加到钼酸铵溶液、硝酸盐溶液或作为载体的氨稳定硅溶胶中，也可要求硅溶胶生产厂预先将组份钠加到氨稳定硅溶胶中，但要求 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比应为 150 - 550；最佳为 200 - 400。

催化剂中磷、砷和硼最好用相应的酸类或其铵盐；钨可用钨酸铵或其氧化物；钒可用偏钒酸铵；锆可用其氧化物；铬最好用三氧化铬、硝酸铬或二者的混合物；铈组份可用三氧化二铈、五氧化铈、水解可生成氧化铈的卤化铈或铈溶胶；铈、镨、铈、镧和铈可用其硝酸盐或可分解为氧化物的盐类。

催化剂中的铋、铁、铈可用硝酸盐、氧化物或可分解为氧化物的盐

类，但最好用水溶性的硝酸盐；其它组份可用其硝酸盐、氧化物或可分解为氧化物的盐类，但最好使用水溶性的硝酸盐。

在本发明催化剂的制备方法中，将配制好的浆料加热浓缩到固体含量为 47-55% 后喷雾干燥。喷雾干燥器可用压力式，两流式或离心转盘式，但以离心式较好，能保证制成的催化剂有良好的粒度分布。

催化剂的焙烧可分为两个阶段进行：催化剂中各元素盐类的分解和高温焙烧。分解阶段温度最好为 200-300℃，时间为 0.5-2 小时。焙烧温度为 500-800℃，最好为 500-700℃；焙烧时间为 20 分钟到 2 小时。上述分解和焙烧在两个焙烧炉中分别进行，也可在一个炉内分为两个区域，也可在连续式旋转焙烧炉内完成分解及焙烧。在催化剂分解和焙烧过程中要通入适量空气，防止催化剂被过度还原。

采用本发明催化剂制造丙烯腈所需的丙烯、氨和分子氧的规格与使用其它氨氧化催化剂相同。虽然原料丙烯中的低分子饱和烃含量对反应并无影响，但从经济观点考虑丙烯浓度最好大于 85%（摩尔）。氨可用肥料级液氨。反应所需分子氧从技术角度可用纯氧、富氧和空气，但从经济和安全考虑最好用空气。

进入流化床反应器的氨与丙烯的摩尔比为 0.8-1.5 之间，最好为 1.0-1.3。空气与丙烯的摩尔比为 8-10.5，最好为 9.0-9.8。如果由于某些操作上的原因须用较高空气比时，可以增大到 11，对反应没有重大影响。但从安全考虑，反应气体中的过量氧不能大于 7%（体积），最好不大于 4%。

本发明催化剂用于流化床反应器时，反应温度为 420-470℃，最好为 425-450。本发明催化剂是一种适用于高压、高负荷条件操作的催化剂，因此在生产装置中反应压力可在 0.08MPa 以上，例如，0.08-0.15MPa。如果反应压力低于 0.08MPa 也不会有任何不利影响，丙烯腈单收可进一步提高。

本发明催化剂的丙烯负荷(WWH)为 0.06-0.15 小时⁻¹，最好为 0.07-0.10 小时⁻¹。负荷过低不仅浪费催化剂，也会使二氧化碳生成量增加，选择性下降，是不利的。负荷过高没有实际意义，因为催化剂加入量过少，会使催化剂层内冷却水管的传热面积小于移去反应热所需的面积，造成反应温度无法控制。

实现本发明的最佳方式

本发明催化剂的活性考评是在内径为 38 毫米的流化床反应器中进行的。催化剂装填量 400 - 550g，反应温度 430 - 440℃，反应压力 0.14MPa，原料配比（摩尔）为丙烯：氨：空气 = 1:1.2:9.5 - 9.8，催化剂的丙烯负荷(WWH)为 0.085 - 0.090 小时⁻¹。

在本发明中丙烯转化率、丙烯腈选择性和单程收率的定义如下：

$$\text{丙烯转化率 (\%)} = \frac{\text{反应的丙烯摩尔数}}{\text{丙烯进料摩尔数}} \times 100\%$$

$$\text{丙烯腈选择率 (\%)} = \frac{\text{生成丙烯腈摩尔数}}{\text{反应的丙烯摩尔数}} \times 100\%$$

$$\text{丙烯腈单程收率 (\%)} = \frac{\text{生成丙烯腈摩尔数}}{\text{丙烯进料摩尔数}} \times 100\%$$

催化剂中二氧化硅的量以重量百分比计为 40-60%。

下面将通过实施例来进一步说明本发明，但本发明的保护范围并不仅限于这些实施例公开的内容以及本权利要求书中所揭示的内容，本技术领域内的普通技术人员可以根据本说明书和权利要求书所记载的内容对本发明的技术方案作出各种不同的变化，任何不脱离本发明精神和本发明实质内容而对本发明所作的各种改进及变化都将属于本发明的保护范围。

【实施例 1】

组成为 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{Co}_{2.5}\text{Ni}_{5.5} \text{K}_{0.1} \text{Cs}_{0.05} \text{Cr}_{0.5}\text{Pr}_{0.3}\text{Ge}_{0.05}\text{Na}_{0.29}\text{O}_x$ 的催化剂

将 1.8 克硝酸铯、4.64 克硝酸钠和 1.87 克硝酸钾混合，加水 30 克，加热后溶解，得物料(A)；将 9.34 克三氧化铬溶于 8.4 克水中，得物料(B)；将 395.2 克钼酸铵溶于 325 克 50-90℃热水中，得物料(C)；将 90.45 克硝酸铋、135.6 克硝酸钴、14.7 克硝酸镨、0.97 克氧化锆、298.38 克硝酸镍和 150.8 克硝酸铁混合，加水 70 克，加热后溶解，得物料(D)。

将物料(A)与 1250 克重量浓度为 40%的硅溶胶混合，在搅拌下加入物料(B)和(C)和(D)，充分搅拌得浆料，按常法将制成的浆料在喷雾干燥器中成型为微球粒，最后在内径为 89 毫米，长度为 1700 毫米($\phi 89 \times 1700$ 毫米)的旋转焙烧炉中于 610℃焙烧 1 小时制成的催化剂组成为 50% $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{Co}_{2.5}\text{Ni}_{5.5} \text{K}_{0.1} \text{Cs}_{0.05} \text{Cr}_{0.5}\text{Pr}_{0.3}\text{Ge}_{0.05}\text{Na}_{0.29}\text{O}_x + 50\%\text{SiO}_2$ 。

采用与实施例 1 基本相同的方法制备具有下表中不同组成的催化剂，并用所制得的催化剂在下面所述的反应条件下进行丙烯氨氧化生成丙烯腈的反应，结果见表 1。

上述实施例与比较例的反应条件为：

φ 38 毫米流化床反应器

反应温度 440℃

反应压力 0.14MPa

催化剂装填量 550g

催化剂丙烯负荷(WWH)0.090 小时⁻¹

原料配比(摩尔)C₃=/NH₃/空气 = 1/1.2/9.8

EX 表 1

| 实施例 | 催化剂组成 | 丙烯腈收率% | 丙烯腈选择性% | 丙烯腈转化率% |
|-------|--|--------|---------|---------|
| 实施例 1 | $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1,n}\text{Fe}_{2,n}\text{Co}_{2,5}\text{Ni}_{3,5}\text{K}_{0,1}\text{Cs}_{0,05}\text{Cr}_{0,3}\text{Pr}_{0,3}\text{Ge}_{0,05}\text{Na}_{0,20}\text{O}_x$ | 80.6 | 81.7 | 98.7 |
| 实施例 2 | $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1,n}\text{Fe}_{2,n}\text{Co}_{2,5}\text{Ni}_{3,5}\text{K}_{0,07}\text{Cs}_{0,03}\text{Cr}_{0,03}\text{Ge}_{0,05}\text{Na}_{0,20}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_x$ | 81.4 | 82.1 | 99.2 |
| 实施例 3 | $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1,n}\text{Fe}_{2,5}\text{Co}_{1,5}\text{Ni}_{6,0}\text{K}_{0,15}\text{Cs}_{0,05}\text{Ge}_{0,3}\text{Na}_{0,20}\text{W}_{1,0}\text{P}_{0,25}\text{O}_x$ | 80.0 | 81.2 | 98.5 |
| 实施例 4 | $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1,n}\text{Fe}_{1,5}\text{Ni}_{1,7}\text{Cs}_{0,1}\text{Pr}_{0,3}\text{Ge}_{0,05}\text{Na}_{0,20}\text{W}_{0,8}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_x$ | 79.8 | 81.5 | 97.9 |
| 实施例 5 | $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1,n}\text{Fe}_{2,0}\text{Co}_{5,0}\text{Ni}_{2,5}\text{K}_{0,05}\text{Cs}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Ge}_{0,3}\text{Na}_{0,20}\text{V}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_x$ | 81.1 | 82.2 | 98.7 |
| 实施例 6 | $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1,n}\text{Fe}_{2,5}\text{Co}_{2,2}\text{Ni}_{6,0}\text{K}_{0,05}\text{Cs}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{Pr}_{0,3}\text{Ge}_{0,05}\text{Na}_{0,20}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_x$ | 80.9 | 81.8 | 98.9 |
| 实施例 7 | $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1,n}\text{Fe}_{2,5}\text{Co}_{2,5}\text{Ni}_{6,0}\text{Cs}_{0,2}\text{Ti}_{0,25}\text{Cr}_{0,45}\text{Pr}_{0,3}\text{Ge}_{0,05}\text{Na}_{0,20}\text{P}_{0,5}\text{O}_x$ | 79.5 | 81.0 | 98.1 |
| 实施例 8 | $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1,n}\text{Fe}_{2,0}\text{Co}_{2,0}\text{Ni}_{7,0}\text{K}_{0,05}\text{Cs}_{0,05}\text{Ti}_{0,25}\text{Ge}_{0,05}\text{Na}_{0,20}\text{W}_{0,1}\text{V}_{0,3}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_x$ | 82.3 | 82.9 | 99.3 |
| 实施例 9 | $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1,n}\text{Fe}_{2,5}\text{Co}_{2,5}\text{Ni}_{6,5}\text{K}_{0,13}\text{Cs}_{0,08}\text{Cr}_{0,3}\text{Pr}_{0,3}\text{Ge}_{0,05}\text{Na}_{0,20}\text{W}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_x$ | 80.7 | 81.5 | 99.0 |
| 比较例 1 | $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0,9}\text{Fe}_{1,8}\text{Ni}_{2,0}\text{Co}_{5,0}\text{Na}_{0,15}\text{Mn}_{0,45}\text{Cr}_{0,45}\text{K}_{0,17}\text{Cs}_{0,05}\text{O}_x$ | 76.8 | | |
| 比较例 2 | $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0,9}\text{Fe}_{1,8}\text{Ni}_{2,0}\text{Co}_{5,0}\text{Na}_{0,15}\text{Mn}_{0,45}\text{Cr}_{0,45}\text{K}_{0,21}\text{O}_x$ | 76.2 | | |
| 比较例 3 | $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0,9}\text{Fe}_{1,8}\text{Ni}_{2,4}\text{Co}_{3,3}\text{Na}_{0,15}\text{W}_{0,45}\text{Cr}_{0,45}\text{K}_{0,15}\text{Cs}_{0,07}\text{O}_x$ | 77.1 | | |
| 比较例 4 | $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0,9}\text{Fe}_{1,8}\text{Ni}_{2,0}\text{Mg}_{0,15}\text{Na}_{0,15}\text{W}_{0,45}\text{Cr}_{0,45}\text{Cs}_{0,08}\text{O}_x$ | 77.4 | | |

CML

表 2

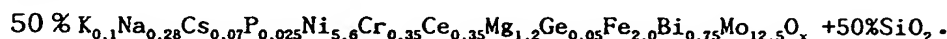
| 实施例 | 催化剂组成 | 丙烯腈收率 % | 丙烯腈选择性 % | 丙烯腈转化率 % |
|--------|---|---------|----------|----------|
| 实施例 10 | $K_{0.1}Na_{0.28}Cs_{0.07}P_{0.025}Ni_{0.05}Cr_{0.35}Ce_{0.35}Mg_{1.2}Ge_{0.05}Fe_{2.0}Bi_{0.75}Mo_{12.5}O_x$ | 80.5 | 81.9 | 98.3 |
| 实施例 11 | $K_{0.1}Na_{0.28}Cs_{0.07}P_{0.03}Co_{0.4}Cr_{0.35}W_{0.12}Ce_{0.35}Mg_{1.2}Ge_{0.05}Fe_{2.0}Bi_{0.75}Mo_{12.5}O_x$ | 79.9 | 81.5 | 98.0 |
| 实施例 12 | $K_{0.1}Na_{0.28}Cs_{0.07}P_{0.03}Ni_{0.05}Mn_{0.1}W_{0.12}Ce_{0.45}Mg_{1.2}Ge_{0.05}Fe_{2.0}Bi_{0.75}Mo_{12.5}O_x$ | 80.0 | 81.8 | 97.8 |
| 实施例 13 | $K_{0.1}Na_{0.28}Cs_{0.07}As_{0.05}Ni_{0.05}Cr_{0.35}Ce_{0.35}Mg_{1.5}Ge_{0.05}Fe_{2.0}Bi_{0.75}Mo_{12.5}O_x$ | 79.7 | 81.7 | 97.6 |
| 实施例 14 | $K_{0.1}Na_{0.28}Cs_{0.07}As_{0.05}Ni_{0.05}W_{0.12}Ce_{0.30}Mg_{1.2}Ge_{0.05}Fe_{2.0}Bi_{0.75}Mo_{12.5}O_x$ | 79.6 | 81.1 | 98.2 |
| 实施例 15 | $K_{0.14}Cs_{0.07}As_{0.05}V_{2.0}Cr_{0.4}Mn_{0.1}W_{0.12}Ce_{0.25}Mg_{1.2}Ge_{0.05}Fe_{2.0}Bi_{0.75}Mo_{12.5}O_x$ | 80.1 | 81.2 | 98.6 |
| 实施例 16 | $K_{0.14}Cs_{0.07}P_{0.025}V_{2.0}Cr_{0.45}W_{0.14}Ce_{0.35}Mg_{1.2}Ge_{0.05}Fe_{2.0}Bi_{0.75}Mo_{12.5}O_x$ | 79.7 | 81.0 | 98.4 |
| 实施例 17 | $K_{0.1}Na_{0.28}Cs_{0.07}P_{0.025}V_{2.0}Cr_{0.4}Cu_{0.13}Ce_{0.35}Mg_{1.2}Ge_{0.05}Fe_{2.0}Bi_{0.75}Mo_{12.5}O_x$ | 79.5 | 81.1 | 98.0 |
| 比较例 5 | $Mo_{12}Bi_{0.9}Fe_{1.8}Ni_{2.0}Co_{2.0}Na_{0.15}Mn_{0.45}Cr_{0.45}K_{0.17}Cs_{0.05}O_x$ | 76.3 | | |
| 比较例 6 | $Mo_{12}Bi_{0.9}Fe_{1.8}Ni_{2.0}Co_{2.0}Na_{0.15}W_{0.45}Cr_{0.45}K_{0.15}Cs_{0.07}O_x$ | 76.5 | | |
| 比较例 7 | $Mo_{12}Bi_{0.9}Fe_{1.8}Ni_{2.0}Co_{2.0}Na_{0.15}Mn_{0.45}Cr_{0.45}K_{0.21}O_x$ | 75.7 | | |
| 比较例 8 | $Mo_{12}Bi_{0.9}Fe_{1.8}Ni_{2.0}Mg_{2.0}Na_{0.15}W_{0.45}Cr_{0.45}Cs_{0.09}O_x$ | 76.9 | | |

【实施例 10】

含有催化剂组合物 $K_{0.1}Na_{0.28}Cs_{0.07}P_{0.025}Ni_{5.6}Cr_{0.35}Ce_{0.35}Mg_{1.2}Ge_{0.05}Fe_{2.0}Bi_{0.75}Mo_{12.5}O_x$ 的催化剂

将 2.1 克硝酸铯、4.35 克硝酸钠和 1.91 克硝酸钾混合，加水 30 克，加热后溶解，得物料(A)；将 8.37 克三氧化铬溶于 9 克水中，得物料(B)；将 421.3 克钼酸铵溶于 350 克 60-90℃ 热水中水中，得物料(C)；将 87.2 克硝酸铋、292 克硝酸镍、50.4 克硝酸铈、102 克硝酸镁、1.27 克氧化锆和 168 克硝酸铁混合，加水 120 克，加热溶解后作为物料(D)；称取磷酸溶液 4.01 克作为物料(E)。

将物料(A)与 1285 克重量浓度为 40% 的硅溶胶混合，在搅拌下依次加入物料(B)、(C)、(D)和(E)，充分搅拌制得浆料，按常法将制成的浆料在喷雾干燥器中进行微球粒成型，最后在内径为 89 毫米，长度为 1700 毫米($\phi 89 \times 1700$ 毫米)的旋转焙烧炉中于 605℃ 焙烧 1.5 小时制成的催化剂组成为



【实施例 11-17】及【比较例 5-8】

采用与实施例 1 基本相同的方法制备具有下表中不同组成的催化剂，并用所制得的催化剂在下面所述的反应条件下进行丙烯氨氧化生成丙烯腈的反应，结果见表 2。

上述实施例与比较例的反应条件为：

$\phi 38$ 毫米流化床反应器

反应温度 430℃

反应压力 0.14MPa

催化剂装填量 400g

催化剂丙烯负荷(WWH)0.085 小时⁻¹

原料配比(摩尔) $C_3=$ /NH₃/空气 = 1/1.2/9.5。

【实施例 18】

含有催化剂组合物 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{W}_{1.0}\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.3}\text{Ni}_{6.0}\text{Mn}_{2.0}\text{Ga}_{0.1}\text{Cr}_{0.75}\text{Ge}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Cs}_{0.05}\text{Tl}_{0.15}\text{O}_i$ 的催化剂

将 0.72 克硝酸铯、4.8 克硝酸钠和 2.43 克硝酸钾混合，加水 30 克，加热后溶解，得物料(A)；将 18.67 克三氧化铬溶于 8.4 克水中，得物料(B)；将 19.4 克钨酸铵溶于 100 毫升重量浓度为 5% 的氨水中，将 395.2 克钼酸铵溶于 325 克 50-90℃ 热水中，将两溶液混合得物料(C)；将 90.4 克硝酸铋、4.94 克氧化铈、3.29 克硝酸镓、65.87 克硝酸锰、2.45 克硝酸锆、434 克硝酸镍和 150.8 克硝酸铁混合，加水 70 克，加热后溶解，得物料(D)。

将物料(A)与 1250 克重量浓度为 40% 的硅溶胶混合，在搅拌下加入物料(B)和(C)和(D)，充分搅拌制得浆料，按常法将制成的浆料在喷雾干燥器中成型为微球粒，最后在内径为 89 毫米，长度为 1700 毫米($\phi 89 \times 1700$ 毫米)的旋转焙烧炉中于 630℃ 焙烧 1 小时制成的催化剂组成为 50 % $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{W}_{1.0}\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.3}\text{Ni}_{6.0}\text{Mn}_{2.0}\text{Ga}_{0.1}\text{Cr}_{0.75}\text{Ge}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Cs}_{0.05}\text{Tl}_{0.15}\text{O}_i$ +50% SiO_2 。

【实施例 19-26】及【比较例 9-12】

采用与实施例 1 基本相同的方法制备具有下表中不同组成的催化剂，并用所制得的催化剂在下面所述的反应条件下进行丙烯氨氧化生成丙烯腈的反应，结果见表 3。

上述实施例与比较例的反应条件为：

$\phi 38$ 毫米流化床反应器

反应温度 440℃

反应压力 0.14MPa

催化剂装填量 550g

催化剂丙烯负荷(WWH)0.090 小时⁻¹

原料配比(摩尔) $\text{C}_3/\text{NH}_3/\text{空气} = 1/1.2/9.8$ 。

表 3

| 实施例 | 催化剂组成 | 丙烯腈收率 % |
|--------|--|---------|
| 实施例 18 | $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{W}_{1.0}\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.3}\text{Ni}_{6.0}\text{Mn}_{2.0}\text{Ga}_{0.1}\text{Cr}_{0.75}\text{Ge}_{0.0}$ $5\text{K}_{0.1}\text{Cs}_{0.05}\text{Tl}_{0.15}\text{O}_x$ | 81.9 |
| 实施例 19 | $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{W}_{0.45}\text{Pr}_{0.05}\text{Na}_{0.3}\text{Ni}_{8.0}\text{Cr}_{1.0}\text{Nb}_{0.2}\text{K}_{0.13}\text{Cs}_{0.0}$ 2O_x | 80.3 |
| 实施例 20 | $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{W}_{0.45}\text{Pr}_{0.1}\text{Na}_{0.3}\text{Ni}_{8.0}\text{Cr}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{K}_{0.05}\text{Cs}_{0.05}$ $\text{Tl}_{0.05}\text{O}_x$ | 81.4 |
| 实施例 21 | $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{W}_{0.75}\text{Pr}_{0.2}\text{Na}_{0.3}\text{Ni}_{8.0}\text{Ge}_{0.05}\text{Al}_{0.5}\text{Cs}_{0.15}\text{Tl}_{0.05}\text{O}_x$ | 80.0 |
| 实施例 22 | $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{W}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{Na}_{0.3}\text{Ni}_{6.0}\text{Mn}_{2.0}\text{Ge}_{0.1}\text{Nb}_{0.1}\text{Cr}_{1.0}$ $0\text{K}_{0.08}\text{Cs}_{0.12}\text{O}_x$ | 79.9 |
| 实施例 23 | $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{W}_{0.75}\text{Pr}_{0.15}\text{Na}_{0.3}\text{Ni}_{8.0}\text{Cr}_{0.5}\text{Ge}_{0.08}\text{K}_{0.15}\text{Rb}_{0.0}$ $08\text{Tl}_{0.12}\text{O}_x$ | 80.7 |
| 实施例 24 | $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{W}_{0.45}\text{Pr}_{0.2}\text{Na}_{0.3}\text{Ni}_{8.0}\text{Nb}_{0.1}\text{Cr}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{Rb}_{0.0}$ $5\text{Cs}_{0.15}\text{Tl}_{0.05}\text{O}_x$ | 79.5 |
| 实施例 25 | $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{W}_{0.45}\text{Pr}_{0.5}\text{Na}_{0.3}\text{Ni}_{6.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cr}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{K}_{0.08}$ $\text{Cs}_{0.05}\text{Tl}_{0.15}\text{O}_x$ | 82.0 |
| 实施例 26 | $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{W}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{Na}_{0.3}\text{Ni}_{6.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cr}_{0.8}\text{Ga}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{Rb}_{0.0}$ $0.05\text{Cs}_{0.03}\text{O}_x$ | 80.5 |
| 比较例 9 | $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.9}\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{2.0}\text{Co}_{5.0}\text{Na}_{0.15}\text{Mn}_{0.45}\text{Cr}_{0.45}\text{K}_{0.17}\text{Cs}_{0.05}\text{O}_x$ | 76.8 |
| 比较例 10 | $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.9}\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{2.0}\text{Co}_{5.0}\text{Na}_{0.15}\text{Mn}_{0.45}\text{Cr}_{0.45}\text{K}_{0.21}\text{O}_x$ | 76.2 |
| 比较例 11 | $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.9}\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{2.4}\text{Co}_{4.3}\text{Na}_{0.15}\text{W}_{0.45}\text{Cr}_{0.45}\text{K}_{0.15}\text{Cs}_{0.07}\text{O}_x$ | 77.1 |
| 比较例 12 | $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.9}\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Na}_{0.15}\text{W}_{0.45}\text{Cr}_{0.45}\text{Cs}_{0.09}\text{O}_x$ | 77.4 |

【实施例 27】

含有催化剂组合物 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{Sb}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{Na}_{0.29}\text{Ni}_{5.8}\text{Mg}_{2.5}\text{Ge}_{0.05}\text{K}_{0.08}\text{Cs}_{0.05}\text{O}_x$ 的催化剂

采用与实施例 1 基本相同的方法制备 50% $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{Sb}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{Na}_{0.29}\text{Ni}_{5.8}\text{Mg}_{2.5}\text{Ge}_{0.05}\text{K}_{0.08}\text{Cs}_{0.05}\text{O}_x + 50\%\text{SiO}_2$ 的催化剂，并用所制得的催化剂在与实施例 1 基本相同的反应条件下进行丙烯氨氧化生成丙烯腈的反应，其结果为丙烯腈收率为 80.7%、丙烯腈选择性为 81.5%、丙烯转化率为 99.0%。

【实施例 28】

含有催化剂组合物 $\text{Mo}_{12.5}\text{Bi}_{0.75}\text{Fe}_{2.0}\text{Mg}_{1.5}\text{Ge}_{0.05}\text{Ce}_{0.5}\text{Cr}_{0.45}\text{As}_{0.1}\text{Na}_{0.28}\text{Ni}_{5.6}\text{K}_{0.1}\text{Cs}_{0.07}\text{O}_x$ 的催化剂

采用与实施例 1 基本相同的方法制 50% $\text{Mo}_{12.5}\text{Bi}_{0.75}\text{Fe}_{2.0}\text{Mg}_{1.5}\text{Ge}_{0.05}\text{Ce}_{0.5}\text{Cr}_{0.45}\text{As}_{0.1}\text{Na}_{0.28}\text{Ni}_{5.6}\text{K}_{0.1}\text{Cs}_{0.07}\text{O}_x + 50\%\text{SiO}_2$ 的催化剂，并用所制得的催化剂在与实施例 1 基本相同的反应条件下进行丙烯氨氧化生成丙烯腈的反应，其结果为丙烯腈收率为 79.9%、丙烯腈选择性为 81.7%、丙烯转化率为 97.8%。

【实施例 29】

含有催化剂组合物 $\text{Mo}_{12.5}\text{Bi}_{0.75}\text{Fe}_{2.0}\text{Mg}_{1.2}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{V}_{2.0}\text{P}_{0.025}\text{K}_{0.1}\text{Cs}_{0.07}\text{Na}_{0.29}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_x$ 的催化剂

采用与实施例 1 基本相同的方法制 50% $\text{Mo}_{12.5}\text{Bi}_{0.75}\text{Fe}_{2.0}\text{Mg}_{1.2}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{V}_{2.0}\text{P}_{0.025}\text{K}_{0.1}\text{Cs}_{0.07}\text{Na}_{0.29}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_x + 50\%\text{SiO}_2$ 的催化剂，并用所制得的催化剂在与实施例 1 基本相同的反应条件下进行丙烯氨氧化生成丙烯腈的反应，其结果为丙烯腈收率为 80.6%、丙烯腈选择性为 81.6%、丙烯转化率为 98.6%。

【实施例 30】

含有催化剂组合物 $\text{Mo}_{13}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{2.5} \text{Mg}_{2.5}\text{La}_{0.45}\text{Cr}_{0.55}\text{Mn}_{0.15}\text{Ni}_{5.0}\text{P}_{0.05}$
 $\text{Cs}_{0.05}\text{K}_{0.15} \text{Na}_{0.20}\text{Ge}_{0.05} \text{O}_x$ 的催化剂

采用与实施例 1 基本相同的方法制 50% $\text{Mo}_{13}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{2.5} \text{Mg}_{2.5}\text{La}_{0.45}$
 $\text{Cr}_{0.55}\text{Mn}_{0.15}\text{Ni}_{5.0}\text{P}_{0.05} \text{Cs}_{0.05}\text{K}_{0.15} \text{Na}_{0.20}\text{Ge}_{0.05} \text{O}_x$ +50% SiO_2 的催化剂, 并用所
 制得的催化剂在与实施例 1 基本相同的反应条件下进行丙烯氨氧化生成
 丙烯腈的反应, 其结果为丙烯腈收率为 80.6%、丙烯腈选择性为 82.0%、
 丙烯转化率为 98.3%。

【实施例 31】

含有催化剂组合物 $\text{Mo}_{13}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{2.5} \text{Mg}_{2.5}\text{La}_{0.45}\text{Cr}_{0.55}\text{Mn}_{0.15}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{1.5}\text{Cs}_{0.05}\text{K}_{0.15}$
 $\text{Na}_{0.20}\text{Ge}_{0.05} \text{O}_x$ 的催化剂

采用与实施例 1 基本相同的方法制 50% $\text{Mo}_{13}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{La}_{0.45}\text{Cr}_{0.55}$
 $\text{Mn}_{0.15}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{1.5}\text{Cs}_{0.05}\text{K}_{0.15} \text{Na}_{0.20}\text{Ge}_{0.05} \text{O}_x$ +50% SiO_2 的催化剂, 并用所制得
 的催化剂在与实施例 1 基本相同的反应条件下进行丙烯氨氧化生成丙烯
 腈的反应, 其结果为丙烯腈收率为 81.3%、丙烯腈选择性为 81.9%、
 丙烯转化率为 99.1%。

工业应用性

用本发明的催化剂制造丙烯腈的产品回收精制工艺, 可用已有的生
 产工艺, 不需做任何改造。即流化床反应器的流出气体经中和塔除去未
 反应氨, 再用低温水将全部有机产物吸收。吸收液经萃取蒸馏, 脱氢氰
 酸和脱水得高纯度丙烯腈产品。

由于组份 B 中的钨对提高负荷有利, B 中的铈和 C 中的铈可以改进
 催化剂在高反应压力下的操作性能, 因此去掉一些对高压、高负荷反应
 性能有负面影响的组份, 注重各催化组份的搭配, 使催化剂具有了在较
 高反应压力(0.14MPa)、较高负荷(WWH 为 0.090 小时⁻¹)条件下的操作能
 力, 且丙烯腈单程收率最高达到了 82.3%的水平, 取得了较好的效果。

【实施例 30】

含有催化剂组合物 $\text{Mo}_{13}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{2.5} \text{ Mg}_{2.5}\text{La}_{0.45}\text{Cr}_{0.55}\text{Mn}_{0.15}\text{Ni}_{5.0}\text{P}_{0.05}\text{Cs}_{0.05}\text{K}_{0.15} \text{ Na}_{0.20}\text{Ge}_{0.05} \text{ O}_x$ 的催化剂

采用与实施例 1 基本相同的方法制 50% $\text{Mo}_{13}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{2.5} \text{ Mg}_{2.5}\text{La}_{0.45}\text{Cr}_{0.55}\text{Mn}_{0.15}\text{Ni}_{5.0}\text{P}_{0.05} \text{ Cs}_{0.05}\text{K}_{0.15} \text{ Na}_{0.20}\text{Ge}_{0.05} \text{ O}_x$ +50% SiO_2 的催化剂，并用所制得的催化剂在与实施例 1 基本相同的反应条件下进行丙烯氨氧化生成丙烯腈的反应，其结果为丙烯腈收率为 80.6%、丙烯腈选择性为 82.0%、丙烯转化率为 98.3%。

【实施例 31】

含有催化剂组合物 $\text{Mo}_{13}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{2.5} \text{ Mg}_{2.5}\text{La}_{0.45}\text{Cr}_{0.55}\text{Mn}_{0.15}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{1.5}\text{Cs}_{0.05}\text{K}_{0.15}\text{Na}_{0.20}\text{Ge}_{0.05} \text{ O}_x$ 的催化剂

采用与实施例 1 基本相同的方法制 50% $\text{Mo}_{13}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{La}_{0.45}\text{Cr}_{0.55}\text{Mn}_{0.15}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{1.5}\text{Cs}_{0.05}\text{K}_{0.15} \text{ Na}_{0.20}\text{Ge}_{0.05} \text{ O}_x$ +50% SiO_2 的催化剂，并用所制得的催化剂在与实施例 1 基本相同的反应条件下进行丙烯氨氧化生成丙烯腈的反应，其结果为丙烯腈收率为 81.3%、丙烯腈选择性为 81.9%、丙烯转化率为 99.1%。

工业应用性

用本发明的催化剂制造丙烯腈的产品回收精制工艺，可用已有的生产工艺，不需做任何改造。即流化床反应器的流出气体经中和塔除去未反应氨，再用低温水将全部有机产物吸收。吸收液经萃取蒸馏，脱氢氰酸和脱水得高纯度丙烯腈产品。

由于组份 B 中的钨对提高负荷有利，B 中的铈和 C 中的镱可以改进催化剂在高反应压力下的操作性能，因此去掉一些对高压、高负荷反应性能有负面影响的组份，注重各催化组份的搭配，使催化剂具有了在较高反应压力(0.14MPa)、较高负荷(WWH 为 0.090 小时⁻¹)条件下的操作能力，且丙烯腈单程收率最高达到了 82.3%的水平，取得了较好的效果。